 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Studien über Perjodide.

Von **F. W. Dafert.**

(Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1883.)

Die ersten eingehenden Untersuchungen dieser Körpergruppe haben Weltzien[1] und R. Müller[2] von den Ammoniumbasen, Jörgensen[3] von den Alkaloiden (nebst anderen nicht stickstoffhältigen Verbindungen) geliefert. Ausserdem sind Beschreibungen einzelner solcher Perjodide in erheblicher Zahl gefolgt; z. B. haben Claus und Istel[4] einen Körper $C_9H_7N.J_2$, ein Bijodid des Chinolins, Grimaux[5] ein Bibromid derselben Base dargestellt etc. Ich habe nun in der Absicht vielleicht eine Gesetzmässigkeit in der Bildung solcher Perhalogenide bei den Stickstoffverbindungen zu finden, zahlreiche solche, verschiedenen Reihen angehörige Substanzen auf ihre Fähigkeit mit Jod Additionsproducte zu bilden, geprüft und gebe im Folgenden sowohl die positiven, als auch die negativen Resultate meiner Studien.

I. Perjodide der Trialkylphenyliumjodide.

Dieselben verhalten sich im Allgemeinen in den von mir untersuchten Beispielen, wie vorauszusehen war, analog den von Weltzien und R. Müller beschriebenen Körpern dieser Art den Tetralkyliumperjodiden.

---

[1] Weltzien. A. Ch. Ph. 91, p. 33—99, p. 1.
[2] R. Müller. A. Ch. Ph. 108. p. 1.
[3] Jörgensen. J. f. p. Ch. 2, 3, 14, 15. N. F.
[4] Claus und Istel. B. 15, p. 824.
[5] Grimaux. Bl. 37, p. 433.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bildung und Darstellung.

Man erhält sie aus den in Alkohol oder Wasser gelösten Jodiden durch Fällung mit alkoholischer oder Jodjodkaliumlösung als scheinbar mikrokrystallinische oder amorphe, bei geringer Variation des Jodgehaltes der Jodlösung in ihrer Farbe veränderliche, leicht zersetzbare Niederschläge, die sich aus Weingeist, wenngleich bei oftmaliger Wiederholung nicht ohne partielle Zersetzung, umkrystallisiren lassen und dann gut charakterisirte, an der Luft ziemlich beständige Präparate vorstellen.

Auch die Hydroxide geben unter denselben Umständen die den Jodiden entsprechenden Perjodide und verhält sich hiebei das angewandte Hydroxyd als starke Base, welche die Hydroxylgruppe unter Bildung von Jodsäure gegen Jod austauscht.

$$\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NOH \Big]_6 + J_6 = JO_3N \left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right. + \left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ \Big]_5 + 3H_2O$$

Das so entstandene Jodid bildet mit dem vorhandenen überschüssigen Jod Perjodid, während sich bei Anwendung von Jodjodkaliumlösung wahrscheinlich das Jodat der Base mit dem als $KJ.J_2$ in Lösung befindlichem Jod und Jodkalium[1] umsetzt:

$$JO_3N \left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right. + KJ.J_2 = JO_3K + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ.J_2$$

Wodurch an Stelle des leichtlöslichen Perjodids des Kaliums das unlösliche der Base treten würde, oder der Process verläuft:

$$6\,C_{12}H_{20}NOH + 18J + KJ = 6\,C_{12}H_{20}NJ.J_2 + JO_3K + 3H_2O$$
$$6\,C_{12}H_{20}NOH + 30J + KJ = 6\,C_{12}H_{20}NJ.J_4 + JO_3K + 3H_2O$$

Daraus ist zu ersehen, dass es für das Verhälniss zwischen angewandtem Hydroxyd und gebildetem JO_3K irrelavant ist, wie reich an Jod das gebildete Perjodid ist, dass vielmehr immer für ein Gewichtstheil des Triaethylphenyliumhydroxydes 0·1692 Theile JO_3K gebildet werden müssen, die Vollständigkeit der Reaction vorausgesetzt.

---

[1] Jörgensen. J. f. p. Ch. 2. N. F.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·4125 Grm. des nach Hoffmann[1] bereiteten Triaethylphenyliumhydroxydes[2] wurden mit gewogenen Mengen Jod gefällt, so dass neben dem entstandenen Tetraperjodid des Jodids der Base nur ein minimaler Überschuss zugegen war, filtrirt und dann am Wasserbad zur Trockene eingedampft. Mit heissem Wasser aufgenommen, neuerlich filtrirt und nach dem Abkühlen mit Salzsäure versetzt, brauchte ich 19·1 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung um das aus der Jodsäure ausgeschiedene Jod zu titriren oder in Bezug auf das angewandte Hydroxyd

	Gefunden	Berechnet
J...	9·79%	10·04%

was der oben angeführten Gleichung entspricht.

Interessant ist die Bildung dieser Perjodide aus den Ammoniumjodiden in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium, wobei wahrscheinlich eine Reduction des Ferridcyankaliums zu Ferrocyankalium und Jodabscheidung eintritt. In dem Filtrat des gebildeten Perjodids konnte reichlich Ferrocyanwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Eigenschaften.

Die Perjodide dieser Gruppe sind, wenigstens in den von uns untersuchten Beispielen, dichroitische, unter dem Mikroskope durchsichtige und undeutliche Krystalle vorstellende Körper, welche aus ihren Lösungen bei längerem Stehen nach ein oder zwei Dimensionen entwickelt anschiessen. Die Pentajodide sind dunkler gefärbt, als die Trijodide.

Sie schmelzen nicht ganz ohne Zersetzung und verlieren auch an der Luft einen kleinen Theil ihres Jods. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Perjodide dieser Reihe mit denjenigen der Tetralkyliumperjodide ergibt, dass in diesem Punkte eine Abweichung von dem sonst so ähnlichen Verhalten stattfindet.

---

[1] Hoffmann. A. Ch. Ph. 79, 11.

Das daraus dargestellte Platindoppelsalz gab Platin in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5N(C_2H_5)_3HCl]_2PtCl_4$
Pt.	25·36%	25·49%

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tetralkyliumperj.	Sch. P.	Trialkylphenyliumperj.	Sch. P.
$(CH_3)_3 C_2H_5 NJ.J_2$	64° C.	$(CH_3)_3 C_6H_5 NJ.J_2$	116° C.
$(CH_3)_3 C_2H_5 NJ.J_4$	68° C.	$(CH_3)_3 C_6H_5 NJ.J_4$	87° C.
$(C_2H_5)_3 C_2H_5 NJ.J_2$	142° C.	$(C_2H_5)_3 C_6H_5 NJ.J_2$	81° C.
$(C_2H_5)_3 (C_2H_5) NJ.J_4$	—	$(C_2H_5)_3 C_6H_5 NJ.J_4$	68° C.

Verhalten gegen Reagentien.

Das Jod in den Perjodiden der Trialkylphenyliumbasen, wird dem allgemeinen Charakter der Perjodide entsprechend leicht abgespalten, wenn Wasser, Ätzkali, Quecksilber, Natriumamalgam u. s. w. einwirken. Gewöhnlich finden noch mehr oder weniger complizirte secundäre Processe statt, der primäre Vorgang ist jedoch eine einfache Spaltung in Jod und das Jodid der Base.

Erhitzt man z. B. Trimethylphenyliumtrijodid mit Wasser, so wird Jod abgegeben und bildet sich unter anderen Producten auch reichlich Jodoform, das durch seinen Geruch, sein Aussehen (schöne, gelbe Kryställchen) und seinen Schmelzpunkt 119° C. identificirt wurde. Da aber das Jodid der Base ganz ohne Jodzugabe ebenfalls Jodoform gibt, wenn man es mit Wasser kocht, so ist dies wohl bloss als secundärer Process zu betrachten und zerfällt das angewandte Perjodid zuerst in seine Componenten:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} NJ \quad J_2$$

Beim Kochen mit natriumreichem Amalgam entfärbte sich die alkoholische Lösung des Trimethylphenyliumtrijodids und fiel beim Erkalten regenerirtes Jodid heraus, neben Jodnatrium und Jodoform. Ersteres wurde auf seinen Jodgehalt geprüft:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·2101 Grm. Jodid gaben 0·1872 Grm. JAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für NJC_9H_{14}
J.	48·14%	48·28%

Ähnlich wirken andere Reagentien und zeigten sämmtliche von mir dargestellten Glieder dieser Reihe ein gleiches Verhalten.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle NJ.J_2$ Trimethylphenyliumtrijodid.

Wenn man der weingeistigen oder wässerigen Lösung des Jodids abgewogene Mengen Jod in alkoholischer Lösung zusetzt, aufkocht und rasch abkühlt, fällt diese Verbindung in Gestalt lichtrother, kupferglänzender Blättchen, die durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie schmelzen bei 116° C. (uncorr.) und sind in Alkohol und Weingeist leicht, in Äther schwer löslich.

0·2387 Grm. gaben 0·3243 Grm. JAg.

0·2516 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·1918 Grm. CO_2 und 0·0621 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}NJ_3$
J	73·42%	73·69%
C	20·78%	20·89%
H	2·74%	2·70%

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle NJ.J_4$ Trimethylphenyliumpentajodid.

Durch Behandeln des Jodids mit überschüssigem Jod in Alkohol gelöst, Waschen des Niederschlags mit Äther und Um-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

krystallisiren, erhielt ich moosgrüne, glitzernde Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87°C. (uncorr.) zeigten und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich waren. Aus der Mutterlauge krystallisirten wirr gelagerte, bis über 10 Mm. lange Spiesse, die intensiven Glanz und Dichroismus besitzen.

0·2365 Grm. gaben 0·2598 Grm. JAg.

0·2583 Grm. gaben im Sauerstoffstrom (nach Kopfer) verbrannt 0·1689 Grm. CO_2 und 0·0451 Grm. H_2O.

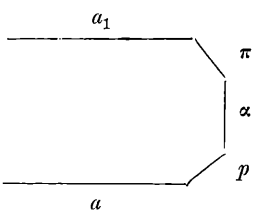
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}NJ_5$
J..	.82·27%	82·36%
C	.14·00%	14·00%
H	1.95%	1·82%

Herr Franz Schorschmidt vom mineralogischen Museum der hiesigen Universität (Vorstand Herr Prof. Dr. Schrauf) theilt mir über diesen Körper Folgendes mit:

„Die Substanz erscheint in Form von kleinen, dunkelbraunen, wirr aufeinander gelagerten Krystallplättchen, die einen monosymmetrischen Typus zeigen, bei verschieden gearteter Flächenentwicklung. Solange die Substanz frisch ist, zeigt dieselbe einen starken Dichroismus, welcher parallel der längeren Kante dunkel, senkrecht darauf hellgelb ist. Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz Jod, wird trübe und fast undurchsichtbar; der Dichroismus verschwindet. Der Flächenschiller ist käfergrün. An einem relativ gut contourirten Plättchen fand ich im Mittel folgende Kantenwinkel:

$a : p = 59°$
$a_1 : \pi = 64°$
$a : \alpha = 89°$
$a_1 : \alpha = 91°$



Axenaustritt nicht beobachtet.“

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle NJ.J_2$ Triaethylphenyliumtrijodid

fällt immer aus einer Lösung des Jodids auf Zusatz von alkoholischer Jodlösung, auch wenn Jod im Überschuss vorhanden. Kupferrothe, glitzernde Blättchen, die bei 81° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwerer als die vorhergehenden Perjodide löslich sind.

0·2465 Grm. gaben 0·3120 Grm. JAg.

0·2561 Grm. gaben im Sauerstoffstrome (nach Kopfer) verbrannt 0·2401 Grm. CO_2 und 0·0875 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ_3$
J	68·23%	68·15%
C	25·62%	25·76%
H	3·80%	3·57%

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle NJ.J_4$ Triaethylphenyliumpentajodid.

Dieses Perjodid krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen in Gestalt grosser, schwarzer, stark dichroitischer Blätter, die bei 68° C. (uncorr.) schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich sind.

0·1807 Grm. gaben 0·2603 Grm. JAg.

0·2649 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1709 Grm. CO_2 und 0·0594 Grm. H_2O.

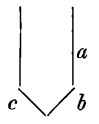
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ_5$
J	77·85%	78·10%
C	17·60%	17·71%
H	2·51%	2·46%

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Herr Schorschmidt, der die Güte hatte, diese Substanz in mineralogischer Beziehung zu untersuchen, theilt mir Folgendes mit:

„Die Substanz erscheint schon dem freien Auge in Form von dunkelbraunen, aus tafelförmigen Kryställchen bestehenden Conglomeraten, welche, um einer mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu werden, vorerst zerbröckelt werden müssen, daher man denn auch unter dem Mikroskope nur selten ein, mit natürlichen Contouren begrenztes Täfelchen zu sehen bekommt. An einem solchen mass ich von *Ka/b* den Winkel von 56°, *Kb/c* den Winkel von 70° (Siehe Fig.) Der Dichroismus ist sehr intensiv; die Schwingungen gehen senkrecht und parallel der längeren Kante. Jene geben rothbraunes, diese hellgelbes Licht. An einzelnen Plättchen konnte ich unter dem Polarisationsmikroskope den Austritt einer Axe wahrnehmen, welche knapp am Rande des Gesichtsfeldes erschien und von zahlreichen schönfarbigen Ringen umschlossen war. Die Doppelbrechung ist daher relativ stark. Die zweite Axe war nicht ins Gesichtsfeld zu bringen, auch war der Charakter der Dispersion nicht festzustellen. Für die austretende Axe ist die Doppelbrechung negativ."



Auch die höheren Glieder der Reihe geben mit Jod Fällungen, doch wurden selbe nicht näher untersucht. Brom bewirkt in den Jodidlösungen Niederschläge von beständigen, Jod und Brom enthaltenden Perhalogeniden, in den Hydroxidlösungen Fällungen unbeständiger, Brom abgebender Verbindungen, die vielleicht entsprechende Perbromide vorstellen.

II. Perjodide der Nitrosodialkylaniline.

Die Nitrosoverbindungen der tertiären Alkoholanilide, z. B. Nitrosodiaethylanilin etc., geben mit Jod zwei Reihen von Verbindungen:

α Reihe

$$2\left\{\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N\begin{Bmatrix} R \\ R \end{Bmatrix} \end{matrix} \end{matrix}\right\} \cdot J_3$$

β Reihe

$$3\left\{\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N\begin{Bmatrix} R \\ R \end{Bmatrix} \end{matrix} \end{matrix}\right\} \cdot J_2$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Formeln der α Reihe müssen wohl dem Gesetze der paaren Atomzahl entsprechend verdoppelt werden oder $4(C_6H_4NONR_2).6J$ lauten, wobei R irgend einen Alkoholrest bezeichnet.

Nach den Ergebnissen der Analyse war in diesen Perjodiden kein Jodwasserstoff vorhanden und wäre dessen Entstehen in Anbetracht der Bildungsweise der Superjodide aus Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform noch schwieriger zu erklären gewesen, als das Auftreten von Jodwasserstoffsäure aus Jod in alkoholischer Lösung, wie es Jörgensen beobachtet hat.[1]

Man muss daher im Stande sein, das lose gebundene Jod (in diesem Falle das Gesammtjod) als solches nachweisen zu können.

Die Titrirmethode mit Stärke oder ohne Indicatorzusatz (bei der bis zur Entfärbung der durch Jod gefärbten Flüssigkeit titrirt wird) war wegen der intensiven Farben der Nitrosodialkylaniline nicht anwendbar; ebenso musste ich darauf verzichten, das lose gebundene Jod durch das beim Behandeln mit Kalilauge entstehende jodsaure Salz zu messen, da ich bald die vollständige Fehlerhaftigkeit dieses Verfahrens in Folge secundärer Processe einsah.

Doch gelang die Titrirung mit unterschwefeligsaurem Natrium, wenn die alkoholische Lösung des Perjodids mit schwacher Salzsäure bis zum geringen Überschuss versetzt wurde und man Schwefelkohlenstoff als Indicator anwandte.

0·3453 Grm. des α Perjodids des Nitrosodiaethylanilins brauchten 14·2 Ctm $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{58}N_4O_2J_8$
J..	..52·20%	51·69%

0·2437 Grm. des β Perjodids des Nitrosodiaethylanilins brauchten 6·4 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder in 100 Theilen:

[1] Jörgensen, J. f. p. Ch. 15. N. F.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{42}N_6O_3J_2$
J..	..33·06%	32·23%

Somit wurde das gesammte vorhandene Jod als loses, leicht abspaltbares agnoscirt.

Bildung und Darstellung.

Die Perjodide der Nitrosoverbindungen tertiärer Alkoholanilide entstehen durch Behandlung der Nitrosodialkylaniline mit J in abgewogener Menge und in Alkohol, Jodkaliumlösung, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst und werden durch Waschen mit Äther und Umkrystalisiren gereinigt. Bei Wiederholung der letzteren Operation findet theilweise Zersetzung statt.

Eigenschaften.

Sie stellen aus Weingeist umkrystallisirt gut charakterisirte Präparate vor, die lebhaften Dichroismus zeigen und an der Luft eine sehr geringe Menge ihres Jods abgeben. Die Schmelzpunkte steigen mit abnehmendem Jodgehalt:

	Schmelzpunkt	Jodgehalt
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right]2\,.J_3$	115·5° C.	55·9%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right]2\,.J_3$	118·0° C.	51·7%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right]3\,.J_2$	123·5° C.	36·1%
$\left[C_6H_4\begin{matrix}NO\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right]3\,.J_2$	127·0° C.	32·2%

Verhalten gegen Reagentien.

Mit Wasser, Kalilauge, Quecksilber, Natriumamalgam und anderen Reagentien wird bei allen Perjodiden dieser Nitrosokörper Jod abgespalten, nicht ohne tief eingreifende, secundäre Zersetzungen, da die Grundkörper hier bedeutend leichter verändert werden, als bei den Trialkylphenyliumperjodiden.

2·534 Grm. des α Perjodids des Nitrosodiaethylanilins wurden mit schwacher Kalilauge in der Kälte behandelt und das

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

regenerirte Nitrosodiaethylanilin rasch mit Chloroform extrahirt. Ich erhielt 1·2544 Grm. In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{14}N_2O)_2J_3$
49·5%	48·3%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right]_2 . J_3$ α Perjodid des Nitrosodimethylanilins.

Bläulich flimmernde, schwarze Krystallschuppen, die bei 115·5° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Chloroform leicht, in Äther schwerer löslich sind.

0·3102 Grm. gaben 0·3191 Grm. JAg.

0.2517 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·3322 Grm. CO_2 und 0·0676 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O_2J_3$
J	55·61%	55·95%
C	28·09%	28·19%
H	3·01%	2·93%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right]_3 . J_2$ β Perjodid des Nitrosodimethylanilins.

Braunrothe, violett glitzernde Blättchen, die bei 123·5° C. (uncorr.) schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

0·2242 Grm. gaben 0·1490 Grm. JAg.

0·2501 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3744 Grm. CO_2 und 0·0972 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{30}N_6O_3J_2$
J	35·89%	36·08%
C	40·79%	40·91%
H	4·30%	4·26%

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right]_2 . J_3$ α Perjodid des Nitrosodiaethylanilins.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schwarze, bläulich flimmernde Blättchen und Nadeln, die bei 118·5° C. (uncorr.) schmelzen, in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind und aus conzentrirten Lösungen in Büscheln und besser ausgebildet krystallisiren.

0·3343 Grm. gaben 0·3185 Grm. JAg.

0·3107 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·3705 Grm. CO_2 und 0·1137 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4O_2J_3$
J.	..51·47%	51·69%
C	..32·52%	32·56%
H	4·06%	3·79%

Herr Schorschmidt macht mir darüber folgende Mittheilung:

„Unter dem Mikroskope gesehen, stellt sich diese organische Verbindung als kleine, in dickeren Schichten braune, in dünneren gelbe, rhomboidische Krystalltafeln dar, die gewöhnlich in Gruppen aufeinander geschichtet erscheinen. Relativ gut ausgebildete Kanten gaben häufig den Winkel von 82° Die Hauptschwingungsrichtung der Blättchen ist nicht parallel mit den Kanten, sondern 20° gegen die längere Kante geneigt. Für Schwingungen in dieser Richtung erscheint der Krystall hellgelb, senkrecht darauf hingegen dunkelbraun. Im Polarisationsmikroskope zeigt jedes Blättchen den Austritt einer Axe, welche um 5° gegen die Plattennormale geneigt ist; die zweite Axe ist nicht sichtbar. In dieser Axe bemerkt man eine Austheilung der Farben $\rho > v$. Der Charakter der Doppelbrechung scheint für die Plattennormale negativ zu sein. Doppelbrechung sehr schwach."

$\left[C_6H_4 \begin{matrix} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right]_3 . J_2$ β Perjodid des Nitrosodiaethylanilins.

Licht kupferrothe, goldglänzende Blättchen, die bei 127° C. (uncorr.) schmelzen.

0·2750 Grm. gaben 0·1634 Grm. JAg.

0·3002 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·5032 Grm. CO_2 und 0·1512 Grm. H_2O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{42}N_6O_3J_2$
J.	32·10%	32·23%
C	45·69%	45·68%
H	5·60%	5·33%

III. Perjodid des Pyridins.

Wird der schwefelsauren Lösung des Pyridins Jod in Jodkalium gelöst zugesetzt, so fallen prachtvoll smaragdgrüne, glitzernde Nadeln aus, die jedoch keine Schwefelsäure enthalten, sondern lediglich ein Perjodid des jodwasserstoffsauren Salzes des Pyridins sind. Sie wurden durch Waschen mit Wasser und Äther gereinigt, abgepresst und getrocknet, wodurch sie in ein mattes, grasgrünes, krystallinisches Pulver übergeführt wurden. Dasselbe ist äusserst leicht in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroine und Chloroform, schwer in Äther löslich und schmilzt bei 89° C. (uncorr.)

0·1856 Grm. gaben 0·2999 Grm. JAg.

0·2978 Grm. gaben im Luftstrome verbrannt 0·0890 Grm. CO_2 und 0·0281 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HJ.J_4$
J.	88·78%	88·81%
C	8·16%	8·41%
H	1·05%	0·84%

0·5940 Grm. Substanz brauchten in Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung titrirt 33·2 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder lose gebundenes Jod.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HJ.J_4$
70·98%	71·04%

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mit Natriumamalgam erwärmt, tritt Entfärbung ein und bilden sich in geringer Menge durch Äther extrahirbare, scheinbar undeutliche Kryställchen, die ihrem Schmelzpunkte nach (110° C.) vielleicht Dipyridin sind.

Mit Wasser erhitzt spaltet sich Jod ab.

Möglicherweise[1] kommt diesem Perjodide die Formel $C_5H_5N.HJ.J_3$ $C_5H_5N.HJ.J_5$ zu, doch konnte eine Spaltung nicht bewirkt werden.

In alkoholischer und in wässeriger Lösung des Pyridins erzeugt Jod in Alkohol, respective in Jodjodkaliumlösung ebenfalls unter gewissen Umständen eine Fällung. Ebenso bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff. Das dabei erhaltene Präparat ist roth gefärbt und jedenfalls mit dem obigen Superjodid nicht identisch. Eine weitere Untersuchung wird wohl näheres ergeben.

Brom erzeugt, wie es scheint, in Pyridinlösungen keine beständige Fällung.

IV. Zweites Perjodid des Chinolins.

Ausser dem von Claus und Istel[2] beschriebenen Körper $C_9H_7N.J_2$, habe ich noch ein zweites Jodadditionsproduct des Chinolins erhalten.

Wird die schwefelsaure Lösung des Chinolins mit Jodjodkaliumlösung versetzt, so entsteht eine, in ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen Verbindung des Pyridins ähnliche krystallinische Fällung.

Grasgrünes, schillerndes, trocken graugrünes mattes, krystallinisches Präparat, das äusserst leicht in Alkohol, leicht in Benzol Ligroine, schwer in Äther löslich ist und bei 67° C. (uncorr.) schmilzt. Von kaltem Wasser wird es nicht zersetzt und kann daher damit gewaschen werden.

0·2465 Grm. gaben 0·3626 Grm. AgJ.

0·2480 Grm. gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0·1528 Grm. CO_2 und 0·0253 Grm. H_2O.

---

[1] Jörgensen. J. f. p. Ch. 14. N. F.

[2] Claus, Istel. B. 15, p. 824.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7N.HJ.J_3$
J	79·54%	79·62%
C	16·79%	16·93%
H	1·12%	1·25%

Davon brauchten 0·5930 Grm. in Alkohol gelöst und bis zur Entfärbung titrirt 27·9 Ctm. $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung oder lose gebundenes Jod

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7N.HJ.J_3$
J	59·75%	59·71%

Wenn man die weingeistige Lösung mit natriumreichem Quecksilberamalgam erhitzt, trat auch hier, ohne dass die Bildung eines Quecksilberdoppelsatzes beobachtet werden konnte, Entfärbung ein und extrahirte Äther eine organische, krystallinische, bei 110°—115° schmelzende Substanz, die nicht näher untersucht wurde, da sie in sehr geringer Menge auftritt. (Vielleicht Dichinolin?)

Wasser spaltet beim Erhitzen Jod ab.

Von den primären Basen, wie Anilin, Toluidin etc., von den secundären Basen, wie Diphenylamin etc., von den Nitrosoverbindungen der Letzteren, sowie von den Nitroverbindungen der tertiären Basen, ferner von den Homologen des Acetanilids konnte ich auf den bis jetzt eingeschlagenen Wegen keine Perjodide erhalten. Die Azyline[1] geben jedoch den Nitrosodialkylanilinperjodiden ähnlich constituirte Additionsproducte.

Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen scheint es, dass nur tertiäre und Ammoniumbasen Perjodide bilden.[2] Ist jedoch

---

[1] Lippmann, Fleissner. Monatshefte 1883, p. 6, ff.

[2] Die Acidperjodide wie z. B. die Verbindung $6C_6H_5NH_2, 3SO_4H_2, HJ, J_4$ und ähnliche (vergl. Jörgensen J. f. p. Ch. 14) sind natürlich in diese Regel nicht eingeschlossen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ein den basischen Charakter stark abschwächender Rest, wie NO_2 oder Acetyl eingetreten, oder erleidet die Base durch freies Jod eine wesentliche Veränderung, wie z. B. Diaethylanilin, so verliert sie die Fähigkeit ein Perjodid zu bilden.

Zum Schlusse sage ich Herrn Prof. Dr. E. Lippmann, sowie Herrn F. Fleissner meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und Theilnahme, die sie mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liessen.